

DERWENT-ACC-NO: 1991-288887

DERWENT-WEEK: 199140

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyurethane sealant with weather-resistant adhesion to glass - contains polyurethane prepolymer, fillers and other additives, and a combination of UV stabilisers and epoxide cpds.

INVENTOR: MAJOLO, M; NEITZER, K ; POOLA, T ; PODOLA, T

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA[HENK]

PRIORITY-DATA: 1990DE-4009095 (March 21, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 4009095 A	September 26, 1991	N/A	000	N/A
DE 59102651 G	September 29, 1994	N/A	000	C08L 075/04
EP 521044 A1	January 7, 1993	G	024	C08L 075/04
EP 521044 B1	August 24, 1994	G	011	C08L 075/04
JP 05505834 W	August 26, 1993	N/A	006	C09K 003/10
WO 9114739 A	October 3, 1991	N/A	000	N/A

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE AT BE CH
DE DK ES FR

GB IT LI LU NL SE CA JP US AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: DE 3221655; EP 24501 ; EP 66167 ; GB 1154611 ; US
3158586
; US 3446780

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 4009095A	N/A	1990DE-4009095	March 21, 1990
DE 59102651G	N/A	1991DE-0502651	March 13, 1991
DE 59102651G	N/A	1991EP-0906278	March 13, 1991
DE 59102651G	N/A	1991WO-EP00469	March 13, 1991
DE 59102651G	Based on	EP 521044	N/A

DE 59102651G	Based on	WO 9114739	N/A
EP 521044A1	N/A	1991EP-0906278	March 13, 1991
EP 521044A1	N/A	1991WO-EP00469	March 13, 1991
EP 521044A1	Based on	WO 9114739	N/A
EP 521044B1	N/A	1991EP-0906278	March 13, 1991
EP 521044B1	N/A	1991WO-EP00469	March 13, 1991
EP 521044B1	Based on	WO 9114739	N/A
JP 05505834W	N/A	1991JP-0505724	March 13, 1991
JP 05505834W	N/A	1991WO-EP00469	March 13, 1991
JP 05505834W	Based on	WO 9114739	N/A

INT-CL (IPC): C03C027/10, C08G018/10, C08G059/40, C08K005/15, C08L063/00, C08L075/04, C09J163/00, C09K003/10, E04B001/68, E06B003/56, C08L063:00, C08L075/04, C08L063:00, C08L075/04

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4009095A

BASIC-ABSTRACT:

Joint-sealing materials (I) contg. UV-stabilisers (II), based on PU prepolymers, fillers and opt. other additives; the novelty is that (I) also contain epoxide cpds. (III) to improve the weather-resistant adhesion of (I) to glass or glass-like surfaces.

(I) contain 20-75 wt.% PU prepolymer, 0-20 wt.% additives etc., with the balance of 100 wt.% being made up of fillers (not below 20 wt.%), (II) and (III); amt. of (III) is 1-15 (3-8) wt.% w.r.t. prepolymer; (III) contain more than one epoxide gp., pref. 1.5-3.0 on average, and consist of glycidyl cpds., pref. glycidyl ethers, obtd. by reaction of epichlorhydrin with poly-phenols, esp. Bisphenol A, and/or low-mol. wt. polyhydric 2-6C alcohols, esp. pentaerythritol and/or trimethylolpropane; ratio (III):(II) = (3:1)-(1:2), pref. (2:1)-(1:1), and (II) consist of benztriazoles and sterically-hindered amines, in the ratio (2:1)-(1:2), pref. about 1:1, the PU prepolymer has functional end-gps., esp. mercaptan and/or alkoxysilane gps.; fillers are chalk, zeolites, oxide, carbon black, Fe oxide and/or finely-divided polymers such as PAN or PVC; other additives are catalysts, plasticisers, solvents, etc.; in 2-component systems (I) based on SH-terminated PU prepolymers, the epoxide is in the hardener component.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful in construction of windows, for sealing window panes (claimed). The combination of (II) and (III) has a synergistic effect,

resulting in a more weather-resistant bond between (I) and glass surfaces.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 521044B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

UV-stabilised one- or two-component joint sealants based on mercaptan- and/or alkoxysilane-terminated polyurethane prepolymers and fillers, characterised in that they contain epoxy compounds to improve weather-resistant adhesion to glass or glass-like surfaces.

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 09 095 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 40 09 095.7
 (22) Anmeldetag: 21. 3. 90
 (43) Offenlegungstag: 26. 9. 91

⑤ Int. Cl.⁵:
C 09 K 3/10

C 08 G 18/10
C 08 G 59/40
C 03 C 27/10
E 04 B 1/68
E 06 B 3/56
// C09K 15/30,15/18,
C08L 75/04,63/00,
33/20,27/06,C08J
3/24

DE 40 09 095 A 1

71) Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:
Neitzer, Klaus, 4000 Düsseldorf, DE; Majolo, Martin,
5140 Erkelenz, DE; Podola, Tore, 4019 Monheim, DE

⑤4 Polyurethandichtungsmassen mit Epoxidverbindungen

(57) Beschrieben werden UV-Stabilisatoren enthaltende Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren, Füllstoffen und gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen. Zur Verbesserung einer witterungsbeständigen Haftung auf Glas oder glasähnlichen Oberflächen sind die erfindungsgemäßen Fugendichtungsmassen dadurch gekennzeichnet, daß sie Epoxidverbindungen enthalten.

DE 40 09 095 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft UV-Stabilisatoren enthaltende Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren, Füllstoffen und gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen sowie deren Verwendung.

5 Auf Polyurethanpräpolymeren basierende Fugendichtungsmassen sind im Baugewerbe, aber auch im Heimwerkerbereich zu einiger Bedeutung gelangt. Wie der Name schon sagt, werden sie hauptsächlich zum Dichten von Fugen zwischen Bauelementen gleichartigen oder verschiedenen Materials verwendet. So können sie zur Abdichtung von Anschlußfugen zwischen Bauteilen und Werkstoffen beispielsweise aus Beton, Mauerwerk, Asbestzement und Gasbeton, Metall, Holz, Putz und vielen Kunststoffen wie PVC dienen. Auch zur flexiblen
10 Verklebung von Metallen im Schlosser-, Dachdecker- und Installationsbereich und zur Abdichtung von Stößen und Überlappungen werden sie benutzt. Abdichtungen von Blechverwahrungen an Kamin- und Fenstersimsen, Traufblechanschlüssen, an Flachdächern und Balkonen, Verbindungen und Abdichtungen von Dachrinnen und Abläufen sind weitere Beispiele.

Eine bevorzugte Anwendung finden elastische Dichtungsstoffe bei der Herstellung von Gläsern, Scheiben und Fenstern sowie deren Rahmen. In diesem Bereich haben sie sich zur Glasfalzversiegelung, für die Fabrikation
15 von 2-Scheiben- und 3-Scheiben-Isoliergläsern und bei deren Einbau in Rahmen und Fensterwände bewährt. Ein besonderes Einsatzgebiet für Fugendichtungsmassen ist also Scheibenversiegelung im Fensterbau.

Die Dichtungsmassen werden im allgemeinen in Kartuschen abgepackt in den Handel gebracht. Nach der Anwendung härten die aufgetragenen Dichtungsmassen zu elastischen Massen aus. Diese Härtung erfolgt im
20 Regelfall im Rahmen eines Vernetzungsprozesses, der durch Oxidation, Feuchtigkeitsaufnahme oder Polyaddition bewirkt wird. An Fugendichtungsmassen werden hohe technische Anforderungen gestellt. Sie sollen nach der Applikation rasch aushärten, jedoch eine gute Elastizität behalten. Diese Eigenschaften sollen durch Alterung und durch Witterungseinflüsse kaum oder nicht beeinträchtigt werden. Nicht nur aus Gründen der Optik sollen die Oberflächen der ausgehärteten Fugendichtungsmassen weitestgehend kleb- und rißfrei sowie homogen sein.

Dem Fachmann sind Fugendichtungsmassen auf Basis unterschiedlicher Polyurethansysteme bekannt. So lassen sich z. B. 1- und 2-komponentige Systeme unterscheiden. Zu den 1-komponentigen Systemen zählen die feuchtigkeitshärtenden Fugendichtungsmassen. Hierbei sind die Polyurethanpräpolymere mit wasserreaktiven Gruppen terminiert, wie z. B. Isocyanat oder Alkoxysilangruppen. Letztere sind z. B. in der Offenlegungsschrift
30 DE 36 29 237 beschrieben. Feuchtigkeitshärtende Fugendichtungsmassen auf Basis isocyanateterminierter Polyurethanpräpolymere sind dem Fachmann z. B. aus der DE 37 26 547 bekannt. 2-komponentige Systeme sind beispielsweise solche mit Mercaptoendgruppen aufweisenden Polyurethanpräpolymeren. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen und deren Verwendung in Dichtungsmassen ist dem Fachmann unter anderem aus der Offenlegungsschrift DE 36 01 189 bekannt. Darüber hinaus wird in der Offenlegungsschrift DE
35 32 45 563 ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestergruppen aufweisenden Polyurethanpräpolymeren beschrieben sowie deren Verwendung in anaerob härtenden Klebe- und Dichtmassen.

Insbesondere bei der Verwendung im Außenbereich werden besondere Anforderungen an die Witterungsstabilität der genannten Fugendichtungsmassen gestellt. Gerade bei Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren kommt der UV-Stabilität eine wichtige Bedeutung zu. Es ist daher üblich, diesen Fugendichtungsmassen sogenannte UV-Stabilisatoren zuzusetzen. Geeignete UV-Stabilisatoren, auch UV-Absorptionsmittel oder UV-Schutzmittel genannt werden z. B. in der Offenlegungsschrift DE 32 21 655 aufgeführt.

Darüber hinaus sind feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Dichtungsmassen mit verbesserten Eigenschaften insbesondere verbesserter Langzeitstabilität unter Witterungsbedingungen in der nicht vorveröffentlichten deutschen Anmeldung mit dem Aktenzeichen P 38 43 090.1 beschrieben.

Besondere Bedeutung kommt aber nicht nur der Witterungsbeständigkeit im allgemeinen, sondern insbesondere der dauerhaften Haftung der Fugendichtungsmassen an den Oberflächen unter Witterungsbedingungen zu. Hier bestehen bei den bislang bekannten Polyurethan-Fugendichtungsmassen Defizite. Dies gilt besonders für solche Fälle, bei denen eines der Substrate Glas ist oder eine glasähnliche Oberfläche aufweist. Besonders im Bereich der Scheibenversiegelung läßt das dauerhafte Haftungsvermögen herkömmlicher Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren unter Witterungsbedingungen zu wünschen übrig.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die witterungsbeständige Haftung auf Glas deutlich verbessert werden kann, wenn den UV-Stabilisatoren enthaltenden Fugendichtungsmassen wirksame Mengen an Epoxidverbindungen beigelegt werden. Bemerkenswert ist, daß sowohl der alleinige Zusatz von UV-Stabilisatoren als auch der alleinige Zusatz von Epoxidverbindungen zu Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren die witterungsbeständige Haftung auf Glas verbessert, jedoch bei einer Kombination von UV-Stabilisatoren und Epoxidverbindungen zu einer sprunghaften Verbesserung dieser Eigenschaft führt, so daß von einem synergistischen Effekt gesprochen werden kann.

Aus der Patentliteratur sind zwar Kombinationen von z. B. isocyanateterminierten Polyurethanpräpolymeren mit Epoxidverbindungen wie Glycidylethern z. B. aus der JP 85/2 17 255 bekannt, jedoch findet sich kein Hinweis
60 darauf, daß derartige Systeme speziell als Fugendichtungsmassen eingesetzt werden können. Darüber hinaus ist ein synergistischer Effekt bei der Kombination mit UV-Stabilisatoren bezüglich der verbesserten witterungsbeständigen Haftung auf Glas in der bislang bekannten Literatur nicht vorbeschrieben.

Aufgabe der Erfindung ist es, Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren zu realisieren, die eine Verbesserung des Standes der Technik darstellen und insbesondere eine verbesserte witterungsbeständige Haftung der Fugendichtungsmasse auf Glas oder glasähnlichen Oberflächen aufweisen. Dabei sollen die anderen erwünschten positiven Eigenschaften derartiger Fugendichtungsmassen zumindestens nicht übermäßig negativ beeinflusst werden.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch UV-Stabilisatoren enthaltende Fugendichtungsmassen auf

Basis von Polyurethanpräpolymeren, Füllstoffen und gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung einer witterungsbeständigen Haftung auf Glas oder glasähnlichen Oberflächen Epoxidverbindungen enthalten sind.

Aus den bereits genannten Patent- und Offenlegungsschriften sind Fugendichtungsmassen auf Basis von Polyurethanpräpolymeren bekannt. Diese können, wie ebenfalls der genannten Literatur zu entnehmen ist, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe und/oder weitere Hilfsstoffe enthalten. Die in den erfindungsgemäßen Fugendichtungsmassen enthaltenen, sich zu 100 Gew.-% addierenden Mengen von UV-Stabilisatoren, Polyurethanpräpolymeren, Füllstoffen, Hilfsstoffen und Epoxidverbindungen sind bevorzugt so gewählt, daß an Polyurethanpräpolymeren etwa 20 Gew.-% bis 75 Gew.-%, an Hilfsstoffen 0 Gew.-% bis 20 Gew.-% und der Rest zu 100 Gew.-% an Füllstoffen, UV-Stabilisatoren und Epoxidverbindungen enthalten sind und der Mindestgehalt an Füllstoffen etwa 20 Gew.-% beträgt. Der Fachmann wird nicht viel weniger als 20 Gew.-% an Polyurethanpräpolymeren einsetzen können, da ein zu geringer Anteil an Bindemittel keine geeignete Fugendichtungsmasse ergibt. Auch ist ein viel niedrigerer Gehalt an Füllstoffen als 20 Gew.-% wenig sinnvoll, da die Fugendichtungsmassen dann u. a. nicht die nötige Konsistenz aufweisen. Im allgemeinen wird der Fachmann nicht in diesen grenznahen Gebieten arbeiten. Bevorzugt wird deshalb ein Polyurethanpräpolymerengehalt von etwa 30 Gew.-% bis 50 Gew.-% und ein Füllstoffgehalt von etwa 50 Gew.-% bis 70 Gew.-%. Gewünschtenfalls können Hilfsstoffe bis zu ca. 20 Gew.-% enthalten sein.

Polyurethanpräpolymere lassen sich herstellen durch Vermischen von Alkoholen der Funktionalität 2 und größer mit Isocyanatverbindungen der Funktionalität 2 und größer. Dabei können durch die Wahl der Einsatzmengen und die Art der genannten Verbindungen die Eigenschaften der Produkte beeinflußt werden. Als Polyolkomponenten können sowohl niedermolekulare als auch hochmolekulare Verbindungen eingesetzt werden. Niedermolekulare Verbindungen, die als Polyolkomponenten für Polyurethanpräpolymere verwendet werden können, sind beispielsweise Ethylenglycol, Propylenglycol, Neopentylglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol sowie Triole wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethylolethan sowie höherfunktionelle Hydroxy-Verbindungen wie Pentaerythrit.

Als höhermolekulare Polyolkomponente werden in der Regel Polyetherpolyole und/oder Polyesterpolyole verwendet. Polyetherpolyole können durch Umsetzung eines Epoxids oder Tetrahydrofurans mit einer niedermolekularen Polyolkomponente dargestellt werden, wobei als Epoxid beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Trichlorbutylenoxid und Epichlorhydrin und als Polyol z. B. Verbindungen wie Ethylen-, Diethylen- und Propylenglycol Verwendung finden.

Polyester als Ausgangsstoffe für Polyurethanpräpolymere werden üblicherweise durch Umsetzung von Hydroxylverbindungen mit Carbonsäuren dargestellt. Als Hydroxylverbindungen können die bereits genannten niedermolekularen mehrfunktionellen Hydroxylkomponenten eingesetzt werden. Als Säurekomponente sind Verbindungen wie Adipinsäure, Phthalsäure, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Acetalsäure, Sebacinsäure sowie Tricarbonsäuren geeignet. Auch durch ringöffnende Polymerisation von beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Methyl- ϵ -caprolacton lassen sich geeignete Polyester zur Darstellung von Polyurethanpräpolymeren gewinnen. Neben Polyestern und Polyethern als Polyolkomponente können aber auch Naturstoffe, sogenannte oleochemische Polyole oder z. B. Rizinusöl eingesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung sind als Polyole Polyetherpolyole bevorzugt, insbesondere solche Polyetherpolyole, die durch Umsetzung von Glycerin zu Propylenoxidaddukten wie Polypropylenglycol dargestellt werden können.

Als Isocyanatkomponente können sowohl aromatische als auch aliphatische und/oder cycloaliphatische Isocyanate Verwendung finden. Geeignete Isocyanate mit einer Funktionalität von 2 und größer sind beispielsweise die Isomeren des Toluylendiisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat, Trimethylxyloldiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat oder auch Triisocyanate wie z. B. 4, 4', 4''-Triphenylmethantriisocyanat. Im Rahmen der Erfindung sind die aromatischen Diisocyanate, insbesondere technisches Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat-2,4 (TDI) bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polyurethanpräpolymere durch Umsetzung eines Glycerinpropylenoxid-adduktes und/oder eines Polypropylenglycols mit technischem Diphenylmethandiisocyanat und/oder technischem Toluylendiisocyanat hergestellt. Wird dabei das Isocyanat im Überschuß eingesetzt, so enthält das gebildete Polyurethanpräpolymere reaktive NCO-Gruppen.

Die Standfestigkeit von Fugendichtungsmassen wird in der Regel durch Zusatz von feinteiligen Feststoffen — auch Füllstoffe genannt — erzielt. Diese lassen sich in solche organischer und solche anorganischer Art unterscheiden. Als anorganische Füllstoffe können beispielsweise Kreide — gecoatet oder ungecoatet — und/oder Zeolithe bevorzugt sein. Letztere können zudem auch als Trockenmittel fungieren. Als organischer Füllstoff kommt z. B. PVC-Pulver in Betracht.

Die Füllstoffe tragen im allgemeinen wesentlich dazu bei, daß die Dichtungsmasse nach der Anwendung einen notwendigen inneren Halt besitzt, so daß ein Auslaufen oder Ausbuchen der Dichtungsmasse aus senkrechten Fugen verhindert wird. Die genannten Zusatz- bzw. Füllstoffe lassen sich in Pigmente und thixotropierende Füllstoffe, auch verkürzt als Thixotropiermittel bezeichnet, einteilen. Bei den Fugendichtungsmassen auf der Basis von feuchtigkeitshärtenden Polyurethanpräpolymeren müssen an diese Thixotropiermittel zusätzliche Anforderungen gestellt werden. Beispielsweise sollen bei isocyanatterminierten Präpolymeren unerwünschte Reaktionen mit den Isocyanatgruppen ausgeschlossen sein. Daher kommen als Thixotropiermittel im wesentlichen quellfähige Polymerpulver in Betracht. Beispiele sind hierfür Polyacrylnitril, Polyurethan, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäureester, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate sowie die entsprechenden Copolymerisate. Besonders gute Ergebnisse lassen sich mit feinteiligem Polyvinylchloridpulver erhalten.

Die Eigenschaft der Polyurethan-Fugendichtungsmasse läßt sich noch weiter verbessern, wenn dem als

Thixotropiermittel verwendeten Kunststoffpulver weitere Komponenten zugesetzt werden. Dabei handelt es sich um Stoffe, die unter die Kategorie der für Kunststoffe angewendeten Weichmacher bzw. Quellmittel und Quellhilfsmittel fallen. Dabei ist es jeweils notwendig, die optimale Zusammensetzung der Systeme Präpolymer/Kunststoffpulver/Weichmacher/Quellhilfsmittel zu bestimmen. So dürfen z. B. Weichmacher und Quellhilfsmittel nicht mit den Isocyanatgruppen des Präpolymer reagieren. Es kommen somit z. B. für Polyvinylchloridpulver als Thixotropiermittel Weichmacher aus der Klasse der Phthalsäureester in Betracht. Beispiele für anwendbare Verbindungen aus dieser Substanzklasse sind Dioctylphthalat, Dibutylphthalat und Benzylbutylphthalat. Weitere Substanzklassen, die die geforderten Eigenschaften erfüllen, sind Chlorparaffine, Alkylsulfonsäureester etwa der Phenole oder Kresole sowie Fettsäureester. Im Rahmen der Erfindung sind insbesondere Weichmacher auf der Basis von Alkylsulfonsäureestern und Polyvinylchlorid als quellfähiges Polymerpulver bevorzugt.

Als Quellhilfsmittel sind solche niedermolekularen organischen Substanzen einsetzbar, die mit dem Polymerpulver und dem Weichmacher mischbar sind, aber nicht mit den reaktiven Endgruppen, beispielsweise Isocyanatgruppen, des Polyurethanpräpolymeren reagieren. Derartige Quellhilfsmittel lassen sich den einschlägigen Kunststoffund Polymer-Handbüchern für den Fachmann entnehmen. Als bevorzugte Quellhilfsmittel für Polyvinylchloridpulver dienen Ester, Ketone, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkylsubstituenten. Die letztgenannten, insbesondere das Xylol, werden als bevorzugte Quellhilfsmittel für Polyvinylchloridpulver im Rahmen der Erfindung verwendet.

Als Pigmente und Farbstoffe in der erfindungsgemäßen Fugendichtungsmasse werden die für diese Verwendungszwecke bekannten Substanzen wie Titandioxid, Eisenoxide und Ruß verwendet. Zur Verbesserung der Lagerstabilität werden bekanntermaßen den Fugendichtungsmassen Stabilisatoren wie Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Toluolsulfonsäuremethylester, Carbodiimide und/oder Polycarbodiimide zugesetzt. Als besonders gute Stabilisatoren haben sich Olefine mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen erwiesen. Neben der stabilisierenden Wirkung können diese auch Aufgaben von Weichmachern bzw. Quellmitteln erfüllen. Bevorzugt werden Olefine mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere wenn die Doppelbindung in 1,2-Stellung angeordnet ist. Beste Ergebnisse erhält man, wenn die Molekülstruktur dieser Stabilisatoren linear ist.

Epoxidverbindungen sind dem Fachmann außer aus der Patentliteratur auch aus Encyklopädien bekannt. So ist z. B. im Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie 4. Auflage Band 10, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974, Seite 563 ff. ausführlich die Herstellung von Epoxiden, deren Eigenschaften und Verwendung beschrieben. Zu den technisch wichtigsten Epoxidverbindungen zählen Epichlorhydrin und solche auf Basis von Bisphenol A. Im Sinne der Erfindung sind insbesondere flüssige und/oder in zumindest einer der übrigen Komponenten der Fugendichtungsmasse gut lösliche Epoxidverbindungen geeignet. Bevorzugt werden unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten schwer oder nicht flüchtige Epoxidverbindungen. Mehrfunktionelle Epoxidverbindungen sind besonders geeignet. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Epoxy-Gruppen pro Molekül im Mittel bei 1,5 bis 3,0.

Hervorragend geeignet sind Glycidylverbindungen wie Glycidester oder Glycidether. Glycidester lassen sich z. B. durch Veresterung von Glycidol, auch 2,3-Epoxy-1-propanol genannt, mit Säuren, z. B. Carbonsäuren erhalten. Im Sinne der Erfindung werden jedoch Glycidether bevorzugt. Insbesondere sind dies solche Verbindungen, die theoretisch oder praktisch Umsetzungsprodukte von Epichlorhydrin mit OHfunktionellen Substanzen darstellen. Bei diesen sind sowohl die phenolischen Verbindungen als auch die Alkohole geeignet. Unter den besonders geeigneten, mehrfunktionellen phenolischen Verbindungen ist das Bisphenol A, auch als 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan bezeichnet, bevorzugt. Von den Alkoholen sind insbesondere die niedermolekularen mehrfunktionellen Alkohole mit 2 bis 6 C-Atomen bevorzugt. Besonders gut geeignet sind Pentaerythrit und Dimethylolpropan. Im Sinne der Erfindung vorzugsweise enthaltene Epoxidverbindungen sind also beispielsweise Trimethylolpropan, Triglycidylether, Diglycidylether auf Basis Bisphenol A und/oder Pentaerythritdiglycidylether.

Die letztgenannte Substanz ist kommerziell erhältlich und dem Fachmann z. B. als Hauptbestandteil von Gießharzen mit und ohne Füllstoff in der Elektroindustrie für die Einbettung und Ummantelung von Elektroteilen bekannt. Wie die meisten Epoxidverbindungen zeichnet sie sich durch eine hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Verbindungen aus, die Amino-, Hydroxyl- und/oder Carboxyl- bzw. Anhydridgruppen enthalten. Mit organischen Polyaminen können diese Substanzen bereits bei Raumtemperatur und mit Dicarbonsäureanhydriden, Phenolharzen, Harnstoff und Melaminharzen bei höherer Temperatur gehärtet werden. Auf derartige Härter und/oder Beschleuniger für Epoxidverbindungen kann jedoch bei der vorliegenden Erfindung verzichtet werden. Vielmehr hat es sich in Bezug auf eine witterungsbeständige Haftung auf Glas oder glasähnlichen Oberflächen als günstig erwiesen, wenn Epoxidverbindungen zu einem untergeordneten Anteil in der Fugendichtungsmasse enthalten sind, der eigentliche Härtingsprozeß jedoch zumindest überwiegend durch Verknüpfung der Polyurethanprepolymeren miteinander vonstattengeht.

Es werden daher bevorzugt nicht mehr als 15 Gew.-% Epoxidverbindung, bezogen auf Polyurethanpräpolymere, in den erfindungsgemäßen Fugendichtungsmassen enthalten sein. Um eine ausreichende Verbesserung der witterungsbeständigen Haftung auf Glas zu erreichen, wird der Fachmann nicht weniger als 1 Gew.-% Epoxidverbindungen zusetzen. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 3 bis 8 Gew.-%, in welchem optimale Ergebnisse zu erzielen sind.

Geeignete UV-Stabilisatoren sind beispielsweise aus der genannten DE 32 21 655 bekannt und/oder kommerziell erhältlich. Von Bedeutung sind insbesondere Vertreter der Benzophenone, der Benzotriazole sowie der sterisch gehinderten Amine. Im Hinblick auf die erfindungsgemäße Aufgabe ergeben sich besonders gute Ergebnisse bei einem bevorzugten Verhältnis von Epoxidverbindung zu UV-Stabilisatoren in einem Bereich von 3 : 1 bis 1 : 2. Insbesondere in einem Bereich von 2 : 1 bis 1 : 1 werden besonders gute Ergebnisse erzielt.

Es hat sich jedoch erwiesen, daß nicht alle UV-Stabilisatoren gleichermaßen geeignet sind. Beispielsweise lassen sich mit Benzophenonen oder Trisnonylphosphid weniger gute Ergebnisse erzielen. Auch bei Kombina-

tionen von UV-Stabilisatoren gibt es Unterschiede hinsichtlich der Wirksamkeit. Als hervorragend geeignet haben sich Kombinationen von Benztriazolen mit sterisch gehinderten Aminen erwiesen, insbesondere wenn diese in einem Verhältnis zueinander von 2 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden. Bevorzugt werden etwa gleichgroße Mengenanteile an Benztriazolen und sterisch gehinderten Aminen. Mit den obengenannten Verhältnissen sind jeweils Mengenverhältnisse gemeint. Als Benztriazole kommen insbesondere 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benztriazol sowie 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tertiär-amyl-phenyl)-2H-benztriazol in Betracht. Von den geeigneten sterisch gehinderten Aminen sind beispielhaft das besonders geeignete Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat genannt. Geeignete sterisch gehinderte Amine sind dem Fachmann auch unter der Abkürzung "HALS" bekannt.

Im Sinne der Erfindung geeignete Polyurethanpräpolymere mit den bereits vorstehend beschriebenen molekularen Grundgerüsten können verschiedene reaktive Endgruppen enthalten. Durch diese Endgruppen wird im wesentlichen der Härungsprozeß der Fugendichtungsmassen bestimmt. Bevorzugt werden Polyurethanpräpolymere, die als reaktive endständige funktionelle Gruppen Mercaptan- und/oder Alkoxysilangruppen enthalten. Bei der Herstellung geeigneter mercaptan- oder alkoxysilanterminierter Polyurethane kann von entsprechenden isocyanatterminierten Polyurethanen ausgegangen werden.

Geeignete isocyanatterminierte Polyurethanpräpolymere lassen sich relativ einfach herstellen. In aller Regel ist es dabei nur notwendig, bei der bereits geschilderten Herstellung der Polyurethanpräpolymeren aus mehrfunktionellen Isocyanaten die Isocyanatkomponente im stöchiometrischen Überschuß einzusetzen. Es werden so Polyurethanpräpolymere mit reaktiven NCO-Gruppen gebildet. Isocyanatterminierte Polyurethanpräpolymere werden vorzugsweise in feuchtigkeitshärtenden 1-komponentigen Fugendichtungsmassen eingesetzt wie z. B. in der bereits genannten DE 37 26 547 beschrieben.

Ebenso wie die isocyanatterminierten Polyurethane finden auch alkoxysilanterminierte Polyurethane vorzugsweise Verwendung in 1-komponentigen feuchtigkeitshärtenden Fugendichtungsmassen. Polyurethanpräpolymere mit reaktiven Alkoxysilangruppen lassen sich z. B. ausgehend von reaktiven isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren herstellen. Diese Polyurethanpräpolymeren werden mit NCO-Gruppen-reaktiven Alkoxysilanen umgesetzt, was zu dem gewünschten alkoxysilangruppenhaltigen Polyurethanpräpolymeren führt. Werden Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen eingesetzt, so versteht es sich von selbst, daß auch in den Umsetzungsprodukten die nunmehr eingeführte Alkoxysilangruppe terminal angeordnet ist. Geeignete terminale Alkoxysilangruppen enthaltende Polyurethane sowie deren Herstellung sind z. B. in der bereits genannten DE 36 29 237 sowie in der Offenlegungsschrift DE 25 51 275 beschrieben.

Auch mercaptogruppenhaltige Polyurethanpräpolymere lassen sich aus den entsprechenden Isocyanatpräpolymeren herstellen. Dazu werden diese z. B. mit Mercaptoalkoholen zur Reaktion gebracht. So lassen sich beispielsweise aus NCO-terminierten Polyurethanpräpolymeren entsprechende SH-terminierte Präpolymere herstellen. Diese lassen sich bevorzugt in oxidativ härtenden 2-komponentigen Dichtungsmassen einsetzen. Näheres dazu findet der Fachmann z. B. in der bereits genannten DE 36 01 189.

Liegt eine solche 2-komponentige mercaptogruppenhaltige Polyurethan-Fugendichtungsmasse vor, so ist bevorzugt, daß die Epoxidverbindung in der Härterkomponente enthalten ist. 2-Komponenten-Systeme unterteilt der Fachmann in eine sogenannte Präpolymeren- oder auch Harzkomponente und eine sogenannte Härterkomponente. Die erstgenannte Komponente enthält dabei zum zumindest überwiegenden Teil die zur weiteren Polymerisation fähigen Präpolymeren. Der Begriff Härterkomponente erklärt sich von selbst. Beispielsweise ist bei Fugendichtungsmassen auf Basis von SH-terminierten Polyurethanpräpolymeren ein oxidischer Härter wie Mangandioxid in der Härterkomponente enthalten. Bevorzugt liegt also der Härter in Abmischung mit Epoxidverbindungen in der Härterkomponente vor.

Im allgemeinen sind in den Fugendichtungsmassen weitere Hilfsstoffe enthalten. Bevorzugterweise sind dies Katalysatoren, Weichmacher, Lösemittel und/oder andere dem Fachmann für Fugendichtungsmassen als solche bekannte Hilfsstoffe. Katalysatoren können z. B. Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat oder Dibutylzinna-cetylacetonat sein. Von den Weichmachern sind Phthalat-Weichmacher wie Benzylbutylphthalat geeignet. Bei den SH-gruppenhaltigen Präpolymeren können Mercaptosilane als Haftvermittler und/oder Thiuramsulfide als Beschleuniger eingesetzt werden. Als Vernetzungsmittel sind Ketoximosilane bei silangruppenhaltigen Präpolymeren bekannt. Die Hilfsstoffe, dies gilt insbesondere für die Katalysatoren, können entsprechend der unterschiedlichen chemischen Modifikation der erfindungsgemäß geeigneten Polyurethanpräpolymeren, unterschiedlich geeignet sein. Dem Fachmann ist jedoch auch dies bekannt. Jeweils geeignete Hilfsstoffe lassen sich auch den bereits vorstehend genannten Patent- und Offenlegungsschriften entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Fugendichtungsmassen werden bevorzugt zur Scheibenversiegelung im Fensterbau verwendet. Unter Scheibenversiegelung versteht der Fachmann die Abdichtung des Fensterrahmens zum Glas. Eine in Deutschland wichtige Norm, die die Anforderungen an derartige Dichtstoffe beschreibt, ist die DIN 18 545 mit den entsprechenden Ausführungsformen. Ein wesentliches Prüfkriterium ist der sogenannte "Haft- und Dehnversuch nach Lichteinwirkung", wie er in der DIN 52 455 beschrieben ist. Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Dichtungsmassen sind nach diesen Prüfkriterien hervorragend für die Scheibenversiegelung geeignet, insbesondere was die dauerhafte Haftfestigkeit auf Glas betrifft. Sie erschließen sich damit ein Anwendungsfeld, das bislang im wesentlichen den weniger ökonomischen Fugendichtungsmassen auf Basis Silikon oder Polysulfid vorbehalten blieb.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher ausgeführt.

Beispiele

Beispiel 1

Fugendichtungsmasse auf Basis SH-terminierter Polyurethanpräpolymerer (PUR)

Komponente A

	A1	A2
1. SH-term. PUR	32,0	32,0
2. Benztriazol	1,0	—
3. HALS	1,0	—
4. Zinn-Katalysator	0,1	0,1
5. Phthalat-Weichmacher	10,0	10,0
6. Kreide	54,9	56,9
7. Titandioxid	0,5	0,5
8. Haftvermittler	0,5	0,5
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Komponente B (Härter)

	B1	B2
1. Mangandioxid (Härter)	35,0	35,0
2. Phthalat-Weichmacher	20,0	45,0
3. Pentaerythritdiglycidylether	25,0	—
4. Kreide	13,0	13,0
5. Ruß	5,0	5,0
6. Beschleuniger	2,0	2,0
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Alle Angaben in Gew.-%.

Mischungsverhältnis A : B = 1 : 0,10.

Beispiel 2

Fugendichtungsmasse auf Basis siloxanterminierter Polyurethanpräpolymere (PUR), einkomponentig

	B1	B2	B3
1. Siloxan-term. PUR	40,0	40,0	40,0
2. Kreide	45,5	43,5	41,0
3. Titandioxid	5,0	5,0	5,0
4. Lösemittel	7,0	7,0	7,0
5. Vernetzer	2,0	2,0	2,0
6. Zinn-Katalysator	0,5	0,5	0,5
7. HALS	—	1,0	1,0
8. Benztriazol	—	1,0	1,0
9. Pentaerythritdiglycidylether	—	—	2,5
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Alle Angaben in Gew.-%.

Meßergebnisse

Die Probekörperherstellung erfolgt nach DIN 18 545 bzw. nach DIN 52 455, Blatt 1.

Zu Beispiel 1

Die Vorlagerung der Probekörper wurde wie folgt durchgeführt:

– 7 Tage Normalklima, 23°C, 50% rel. Feuchte

- 1 Tag Trockenschrank, 50°C
- 7 Tage UV/Wasser-Lagerung entsprechend DIN 52 455, Blatt 3

Haftzugprüfung

Haftung auf Glas	Nicht erfindungsgemäß		Erfindungsgemäß
Komponente A	A1	A2	A1
Komponente B	B2	B1	B1
Bruchkraft	0,13	0,46	1,0 N/mm ²
Bruchdehnung	22	32	133%

Zu Beispiel 2

- 7 Tage Normalklima, 23°C, 50% rel. Feuchte
- 7 Tage Trockenschrank, 50°C
- 7 Tage UV/Wasser-Lagerung entsprechend DIN 52 455, Blatt 3

Haftzugprüfung

Haftung auf Glas	Nicht erfindungsgemäß		Erfindungsgemäß
	B1	B2	B3
Bruchkraft	0,25	0,36	0,63 N/mm ²
Bruchdehnung	57	129	203%

Die Ergebnisse der Haftzugprüfung aus den Beispielen 1 und 2 zeigen die verbesserte Wirkung der erfindungsgemäßen Dichtungsmassen.

Patentansprüche

1. UV-Stabilisatoren enthaltende Fugendichtungsmassen auf Basis von

- Polyurethanpräpolymeren,
- Füllstoffen und
- gewünschtenfalls weiteren Hilfsstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß zur Verbesserung einer witterungsbeständigen Haftung auf Glas oder glasähnlichen Oberflächen Epoxidverbindungen enthalten sind.

2. Fugendichtungsmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sich zu 100 Gew.-% addierenden Mengen von UV-Stabilisatoren, Polyurethanpräpolymeren, Füllstoffen, Hilfsstoffen und Epoxidverbindungen so gewählt sind, daß an Polyurethanpräpolymeren etwa 20 bis 75 Gew.-%, an Hilfsstoffen 0 bis 20 Gew.-% und der Rest zu 100 Gew.-% an Füllstoffen, UV-Stabilisatoren und Epoxidverbindungen enthalten sind und der Mindestgehalt an Füllstoffen etwa 20 Gew.-% beträgt.

3. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%, Epoxidverbindungen bezogen auf Präpolymere enthalten sind.

4. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidverbindungen mehrere Epoxidgruppen, bevorzugt im Mittel 1,5 bis 3,0, aufweisen.

5. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung Glycidylverbindungen, bevorzugt Glycidether, enthalten sind.

6. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Glycidylverbindungen Umsetzungsprodukte von

- Epichlorhydrin mit
- multifunktionellen phenolischen Verbindungen, insbesondere Bisphenol-A, und/oder niedermolekularen multifunktionellen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen, insbesondere Pentaerythrit und/oder Trimethylolpropan,

enthalten sind.

7. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Epoxidverbindungen und UV-Stabilisatoren in einem Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise in einem Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1, enthalten sind.

8. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als UV-Stabilisatoren Benzotriazole und sterisch gehinderte Amine, vorzugsweise in einem Verhältnis zueinander von 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt etwa 1 : 1, enthalten sind.

9. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanpräpolymeren reaktive endständige funktionelle Gruppen, insbesondere Mercaptan-, und/oder Alkoxysilangruppen enthalten.

10. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe Kreide, Zeolithe, Oxid, Ruß, Eisenoxid und/oder feinteilige organische Polymere wie Polyacrylnitril und Polyvinylchlorid enthalten.

11. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Katalysatoren, Weichmacher Lösemittel und/oder andere bekannte Hilfsstoffe enthalten.

12. Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei 2-Komponenten-Systemen auf Basis mercaptogruppenhaltiger Polyurethanpräpolymerer die Epoxidverbindung in der Härter-Komponente enthalten ist.

13. Verwendung der Fugendichtungsmassen nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Scheibenversiegelung im Fensterbau.